Elektrolytische Oxydation aromatischer Sulfosäuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

ROBERT BRÄNDLIN
aus Basel.

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser
1917.

Elektrolytische Oxydation aromatischer Sulfosäuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

ROBERT BRÄNDLIN
aus Basel.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser
1917.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. F. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 27. November 1917.

Prof. G. Senn
Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547001_0068

Einleitung.

Von allen organischen Stoffen haben die Sulfosäuren wohl die grösste Widerstandsfähigkeit gegenüber den üblichen chemischen Oxydationsmitteln wie Salpetersäure, Chromsäure, Übermangansäure, Chlor und andere. Der an einer Platinanode entwickelte Sauerstoff ist aber ein so wirksames Oxydationsmittel, dass mit seiner Hilfe sogar Sulfosäuren rasch zerstört werden. Man weiss dies seit *H. Kolbe*[1]), der im Jahre 1847 die Trichlormethansulfonsäure an einer Platinanode völlig aboxydiert hat. Eine Reihe von Beobachtungen aus dem hiesigen Laboratorium haben diese alte Wahrheit bekräftigt. Die elektrolytische Oxydation organischer Rhodanide zu den entsprechenden Sulfosäuren lässt sich, wie *Fr. Fichter*[2]) und *R. Schonlau* gezeigt haben, nicht glatt durchführen. Bei den Oxydationsversuchen mit den fetten Rhodaniden Methylrhodanid und Methylenrhodanid entstanden wohl Methansulfosäure und Methylendisulfosäure, aber diese gegen chemische Oxydation sehr beständigen Säuren wurden durch anodischen Sauerstoff teilweise angegriffen unter Bildung von Schwefelsäure, und es konnten nie quantitative Ausbeuten erzielt werden. Bei den aromatischen Rhodaniden ist der Erfolg noch geringer, sie lassen sich überhaupt nicht zu Sulfosäuren oxydieren. Die Oxydation tritt offenbar im Kern ein unter Bildung von Phenolen und Chinonen, die dann, wie aus den Arbeiten von *Fichter*[3]) und *Stocker* ersichtlich ist, unter Zerstörung des Kerns weiter oxydiert werden. Auch bei den etwas älteren Versuchen von *W. Wenk*[4]) mit Äthylrhodanid, Phenyläthylsulfid und Phenyldisulfid ist vermutlich keine glatte Oxydation zu den Sulfosäuren eingetreten.

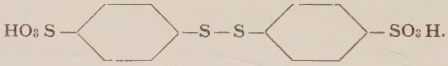
R. Tonoli[5]) hat versucht, aus Benzolsulfosäure ein Peroxyd analog der Überschwefelsäure darzustellen; aber es trat Dunkelfärbung, Ab-

[1]) Ann. d. Chemie *64*. 236 (1847).
[2]) Berichte *48* 1150 (1915).
[3]) Berichte *47* 2007 (1914).
[4]) Berichte *45* 1373 (1912).
[5]) Rend. della Soc. Chim. Ital. Fasc. II (1912).

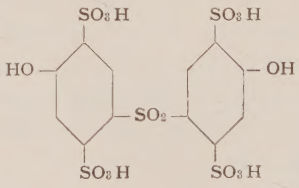
spaltung von Schwefelsäure und Bildung von Phenol ein. Nun ist anzunehmen, dass *Tonoli* mit sehr hohen Stromdichten gearbeitet hatte, und dass bei niedrigerer Stromdichte die aromatischen Sulfosäuren Widerstandsfähigkeit gegen anodischen Sauerstoff zeigen würden.

Ich wollte deshalb versuchen, die Rhodangruppe zur Sulfogruppe zu oxydieren und der Reaktion dadurch einen glatteren Verlauf zu geben, dass ich eine Rhodanalphyl-Sulfosäure als Ausgangspunkt wählte. Da indes die, im hiesigen Laboratorium, zur Darstellung von p- Rhodanbenzolsulfosäure

früher gemachten Versuche keine brauchbaren Resultate gegeben hatten, so entschloss ich mich, ein sulfoniertes aromatisches *Disulfid* zu oxydieren, und wählte als Ausgangsmaterial die *Diphenyldisulfid-4,4' disulfosäure*



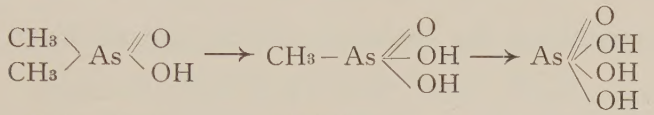
Es zeigte sich indes, dass auch hier keine glatte Oxydation zur entsprechenden Sulfosäure möglich ist, denn die zuerst entstehende Benzol-p-disulfosäure wird ihrerseits teilweise zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure weiter oxydiert. Um die Einzelheiten dieser Reaktion genau kennen zu lernen, war es dann notwendig, elektrolytische Oxydationsversuche mit der Benzol-p-disulfosäure selbst anzustellen; dabei fand ich, dass die Säure gegen anodischen Sauerstoff nicht indifferent ist, indem ein Teil unter Bildung von Kohlendioxyd und Schwefelsäure zerstört wird, während der Rest die, gegen elektrolytische Oxydation sehr beständige, bis jetzt noch nicht bekannte Tetrasulfosäure des Oxysulfobenzids



bildet. Erst bei höherer Stromdichte wird auch diese Säure angegriffen und dann allerdings völlig abgebaut.

Der Reaktionsverlauf konnte nur durch eine grosse Zahl verschiedentlich varierter Oxydationsversuche aufgeklärt werden, deren Durchführung wegen der langwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials teilweise recht mühsam war. Es scheint mir, dass die hier aufgefundene Oxydationsreihe nicht ohne Interesse ist.

Schon *E. Elkind*[1]) hat einen Fall aufgefunden, wo ein Stoff durch elektrochemische Oxydation zunächst ein Abbauprodukt liefert, das gegen Oxydation beständiger ist, und erst bei höherer Stromdichte völlig zerstört wird. Es ist dies die Reihe



Kakodylsäure Methylarsinsäure Arsensäure.

Derartige Beobachtungen erinnern an die Verhältnisse biologischer Oxydation. Sie sind ausserdem geeignet, uns mit organischen Körpern von besonders grosser Widerstandskraft gegen anodischen Sauerstoff bekannt zu machen.

---

[1]) Diss. Basel 1915; Berichte: *49*. 239 (1916).

I. Elektrolytische Oxydation der Diphenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure.

1. Darstellung der Diphenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure.

Das Kaliumsalz dieser Säure wurde nach *Th. Zincke*[1]) dargestellt. Die Einführung der Merkaptan- beziehungsweise der Disulfidgruppe geschieht durch Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf Diazoverbindungen nach *Leuckart.*[2])

Man diazotiert 100 gr sulfanilsaures Natrium, rührt die entstandene Diazobenzolsulfosäure mit wenig Wasser an und lässt eine Lösung von 60 gr äthylxanthogensaurem Kalium in 500 cm^3 Wasser langsam zufliessen. Nach kurzer Zeit tritt unter starker Erwärmung stürmische Stickstoffentwicklung ein und die Lösung färbt sich unter Abscheidung eines öligen Nebenprodukts, des dithiokohlensauren Äthylens

$$SC\begin{matrix}O\\S\end{matrix}C_2H_4$$

braunrot. Ist die Lösung nicht ganz klar, so wird sie einige Minuten zur Klärung erwärmt, und dann das Öl im Scheidetrichter abgetrennt. Nun wird die Lösung mit 100 cm^3 50%iger Kalilauge kurze Zeit aufgekocht, bis zum Aufhören der Gasentwicklung mit konzentrierter Salzsäure versetzt, und dann eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz der Diphenyldisulfid – 4,4' – disulfosäure

$$\begin{matrix}S-C_6H_4SO_3K\\|\\S-C_6H_4SO_3K\end{matrix}$$

in gelbbraunen Kristallkrusten aus; das eigentlich zu erwartende Merkaptan

$$HS-C_6H_4SO_3K$$

ist durch den Luftsauerstoff oxydiert worden.

[1]) Berichte *42*. 2726 (1909).
[2]) J. pr. Ch. [2] *41*. 179 (1890).

Da das Kaliumsalz wegen seiner Leichtlöslichkeit in Wasser nur schwer zu reinigen ist, habe ich daraus durch Fällen mit Bariumhydroxyd das in Wasser schwerlösliche, bisher unbekannte Bariumsalz dargestellt, das durch Umkristallisieren aus Wasser leicht rein erhalten wird. Beim Analysieren dieses Salzes stiess ich auf besondere Schwierigkeiten bei der Kristallwasserbestimmung, denn ich konnte nie zwei Proben vom gleichen Wassergehalt bekommen. Je nach der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgrade der Luft erhielt ich Werte von 4–6 Mol Kristallwasser. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

0,7693 gr Substanz verloren bei 200° 0,0976 gr H_2O
0,2457 gr Substanz gaben 0,0966 gr $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12} H_8 S_4 O_6 Ba + 4 H_2 O$	
$H_2 O = 12{,}30\ \%$	$H_2 O = 12{,}58\ \%$
$Ba = 23{,}43\ \%$	$Ba = 23{,}15\ \%$

0,5321 gr Substanz verloren bei 200° 0,0906 gr $H_2 O$
0,2041 gr Substanz gaben 0,0774 gr $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12} H_8 S_4 O_6 Ba + 6 H_2 O$	
$H_2 O = 17{,}39\ \%$	$H_2 O = 17{,}04\ \%$
$Ba = 22{,}16\ \%$	$Ba = 22{,}31\ \%$

Die Substanz für diese beiden Analysen wurde *einer* Kristallisation entnommen; sie wurde an der Luft getrocknet. Nach zwei Tagen machte ich eine Analyse und fand 4 Mol Kristallwasser. Nach weiteren vier Tagen machte ich noch eine Kristallwasserbestimmung und fand 6 Mol. Daraus geht hervor, dass das Tetrahydrat hygroskopisch ist und sich durch Anziehen von Wasser in das Hexahydrat verwandelt hat. Im Exsikkator dagegen verwittern die Hydrate unter Wasserverlust, denn nach zwei Tagen ergab die Analyse nur noch 4,39 % Wasser. Die Existenz verschiedener Hydrate und die Labilität derselben schon bei Zimmertemperatur erinnert an das Verhalten anorganischer Salze; sie ist indes schon oft gerade bei Hydraten der Bariumsalze von Sulfosäuren beobachtet worden, z. B. beim Bariumsalz der Äthylidendisulfosäure[1])

$$CH_3 - CH \begin{matrix} SO_3 \\ SO_3 \end{matrix} > Ba$$

[1]) Beilstein I 376.

Ich habe deshalb für meine Versuche immer das Bariumsalz im wasserfreien Zustand nach dem Trocknen bei 200° abgewogen. Eine Bariumbestimmung desselben ergab:

0,2229 gr Substanz gaben 0,1003 gr $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12} H_8 S_4 O_6 Ba$	
$Ba = 26{,}74\ \%$	$Ba = 26{,}48\ \%$

Das Bariumsalz kann wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht direkt zur Elektrolyse verwendet werden. Ich habe es deshalb in das leichtlösliche Ammoniumsalz verwandelt; dieses ist dem Natrium- oder Kaliumsalz vorzuziehen, weil beim Aufarbeiten des Elektrolyten die Alkalimetallionen sehr störend wirken, während das Ammoniumion leicht durch andere Jonen ersetzt werden kann. Für jeden Versuch wurde die abgewogene Menge wasserfreies Bariumsalz auf dem Wasserbad längere Zeit mit überschüssigem Ammoniumcarbonat erwärmt, vom gebildeten Bariumcarbonat abgesaugt und das Filtrat zum Verjagen des überschüssigen Ammoncarbonats eingedampft.

2. Elektrolyse des Ammoniumsalzes der Diphenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure.

Als Elektrolysiergefäss diente ein Glasstutzen von 200 cm^3 Inhalt, der in einem mit Abflussrohr versehenen grössern Stutzen stand, so dass mit fliessendem Wasser gekühlt werden konnte. Als Anode wurde eine Platindrahtnetzelektrode von 50 cm^2 Oberfläche verwendet, wovon 30 cm^2 vom Elektrolyten benetzt wurden. Als Kathode diente ein Bleiblechstreifen von 10 cm^2 Fläche. In diesem Apparat wurden 20 cm^3 einer 0,5 molaren (206 gr im Liter) Lösung des Ammonsalzes der Diphenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure elektrolysiert. Die Stromstärke betrug 2 Ampère, die Stromdichte an der Anode 0,066 Ampère pro cm^2. Die Oxydation sollte nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\begin{array}{l} S \cdot C_6 H_4 - SO_3 H \\ | \\ S - C_6 H_4 - SO_3 H \end{array} + 5O + H_2O + 10F = 2\, C_6 H_4 (SO_3 H)_2$$

Ein Mol = 412 gr braucht somit 10 Farad = 16090 Ampèreminuten und 4,12 gr 160,9 Ampèreminuten.

Gleich zu Beginn der Elektrolyse zeigte sich an der Anode eine schwache Gasentwicklung, die sich langsam verstärkte. Durch quali-

tative Untersuchung wurde erkannt, dass das Anodengas Kohlendioxydhaltig ist. Der Elektrolyt färbt sich braunrot und nimmt im Laufe der Elektrolyse wieder eine hellere, gelbbraune Farbe an. Er reagiert stark sauer und bläut Kongopapier, denn ein Teil des Schwefels ist zu Schwefelsäure oxydiert worden. Die Kohlendioxydentwicklung und die Bildung von Schwefelsäure zeigen übereinstimmend, dass keine glatte Oxydation zur Sulfosäure stattfindet, sondern dass der Kern teilweise angegriffen wird. Nach dem Durchleiten der theoretisch berechneten Strommenge wurde die Elektrolyse unterbrochen.

Von dem sauren Elektrolyten wurde ein Teil abdestilliert, um eventuell vorhandene flüchtige Verbindungen von den nichtflüchtigen zu trennen. Das Destillat zeigte reduzierende Eigenschaften, denn es fällte aus *Nessler*'schem [1]) Reagens Quecksilber aus. Dies ist eine sehr empfindliche Reaktion auf Formaldehyd. Der letztere tritt bei elektrolytischer Oxydation sehr häufig in kleinen Mengen auf und ist deshalb so wenig wie Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd ein charakteristisches Oxydationsprodukt. Da seine Menge sehr gering und deshalb seine Isolierung nicht wohl möglich war, habe ich ihn beim weiteren Aufarbeiten des Elektrolyten vernachlässigt.

Die Lösung wird nun zum Ausfällen der gebildeten Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd neutralisiert, wobei ein Farbenumschlag eintritt. Das Filtrat gibt mit Ferrichlorid eine braune Farbreaktion, was wie die oben erwähnte Färbung beim Neutralisieren auf ein Phenol oder eine Phenolsulfosäure hinweist. Nun wird solange mit überschüssigem Bariumhydroxyd eingedampft als noch Ammoniak entweicht, dann mit Kohlendioxyd das überschüssige Bariumhydroxyd ausgefällt, der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat zur Kristallisation eingeengt, wobei sich braune Kristallkrusten auf der Lösung ausscheiden. Daraus konnte ich neben unverändertem diphenyldisulfid-4,4'-disulfosaurem Barium das Bariumsalz [2]) der Benzol-p-disulfosäure isolieren, denn dieses ist viel leichter löslich in Wasser, auch ist der Löslichkeitsunterschied in kaltem und heissem Wasser viel grösser als beim ersteren. Bei Anwendung des Anderthalbfachen der berechneten Strommenge ist alle Diphenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure verschwunden; man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man die Lösung mit Zink und Salzsäure behandelt, wobei die Disulfidsäure durch Reduktion nach der Gleichung

1) *Th. Lichtenhahn.* Diss. Basel 1915.
2) *Koerner, Monselise* Berichte *9* 583 (1876).

$$\begin{matrix} S - C_6 H_4 SO_3 H \\ | \\ S - C_6 H_4 SO_3 H \end{matrix} + 2\,H = 2\,C_6 H_4 \begin{matrix} SO_3 H \\ SH \end{matrix}$$

mit Bleiacetat die gelbe Merkaptanreaktion gibt, während das Elektrolysenprodukt nicht mehr reagiert. Die Ausbeute scheint gut zu sein, denn von 5,13 gr $C_{12} H_8 S_4 O_6 Ba$ ausgehend, erhielt ich 6,61 gr rohes Bariumsalz der Benzol-p-disulfosäure. Das wären also 88,8 % der theoretischen Ausbeute. Dieses scheinbar so gute Resultat ist aber eine Täuschung, denn das Rohprodukt enthält nicht nur Benzol-p-disulfosäure, sondern noch andere Stoffe; die wässerige Lösung desselben gibt mit Ferrichlorid eine Braunfärbung. Es ist mir jedoch nicht geglückt, diesen Körper zu isolieren; ebensowenig gelang es trotz vielfachem Umkristallisieren das Bariumsalz der Benzol-p-disulfosäure anders als gelbbraun gefärbt zu erhalten. Eine Bariumbestimmung in dem Präparat ergab

0,2354 gr Substanz gaben 0,1455 gr $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6 H_4 S_2 O_6 Ba$	
$Ba = 36{,}72$ %	$Ba = 36{,}38$ %

Zur bessern Charakterisierung habe ich nun nach *Koerner* und *Monselise*[1]) das Chlorid der Säure dargestellt.

Zu diesem Zwecke verwandelte ich das Bariumsalz zunächst durch Behandlung mit Soda in das Natriumsalz; das letztere wurde bei 150° getrocknet und dann mit der 1½ bis 2 fachen Menge Phosphorpentachlorid, PCl_5, 3—4 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt, hierauf in die 10 fache Menge Eiswasser gegossen und 3 Stunden unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Das Anfangs ölige Produkt erstarrt zu einer festen Masse, wird scharf abgesaugt, und aus der 10 fachen Menge heissem Ligroin umkristallisiert, wobei das Chlorid beim Erkalten in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 139° herauskommt. Der Unterschied im Schmelzpunkt des erhaltenen Chlorids und des von *Zincke* beschriebenen Chlorids der Diphenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure ist nur gering. Ich habe darum das letztere zum Zweck des direkten Vergleichs auch dargestellt; es kristallisiert in würfelförmigen Kristallen vom Schmelzpunkt 142°. Da im Benzol-p-disulfosäurechlorid das Verhältnis

$$Cl : S = 1 : 1$$

ist und im Diphenyl-disulfid-4,4'-disulfosäurechlorid

[1]) Berichte *9*, 583 (1876).

$$Cl : S = 1 : 2$$

so habe ich in dem aus dem Produkt der Oxydation erhaltenen Chlorid Chlor und Schwefel nach *Carius* bestimmt und folgende Zahlen bekommen:

0,2093 gr Substanz gaben 0,2158 gr Ag Cl
0,2022 gr Substanz gaben 0,3409 gr $BaSO_4$

Berechnet für	Gefunden	Berechnet für
$C_6H_4 \begin{cases} SO_2Cl \\ SO_2Cl \end{cases}$		$S-C_6H_4-SO_2Cl$ | $S-C_6H_4-SO_2Cl$
S = 23,27 %	S = 23,16 %	S = 30,48 %
Cl = 25,78 %	Cl = 25,51 %	Cl = 17,10 %

Aus diesen Zahlen und der Kristallform ist ersichtlich, dass das aus dem Oxydationsprodukt erhaltene Chlorid wirklich Benzol-p-disulfosäurechlorid ist.

Zur weiteren Charakterisierung stellte ich durch längeres Erhitzen des Chlorids mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbad das Amid dar; das zunächst erhaltene Gemenge von Benzol-p-disulfosäureamid

$$C_6H_4 \begin{cases} SO_2NH_2 \\ SO_2NH_2 \end{cases}$$

und Ammonchlorid wurde durch anhaltendes Auswaschen mit kaltem Wasser vom letzteren befreit. Der in kaltem Wasser unlösliche Rückstand gab beim Umkristallisieren aus heissem Wasser das von *Koerner* und *Monselise*[1]) beschriebene Amid in schönen feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 288°.

Da bisher das Amid der Diphenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure nicht bekannt war, so konnte zunächst ein Vergleich nicht durchgeführt werden. Darum stellte ich auch jenes Amid auf analoge Weise dar. Es kristallisiert aus Alkohol in feinen silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 253°. Der Schwefel wurde nach *Carius* und der Stickstoff nach *Dumas* bestimmt.

0,1293 gr Substanz gaben 0,3192 gr $BaSO_4$

0,2874 gr Substanz gaben bei 20° und 738 mm Barometerstand 18,80 cm^3 N.

---

[1]) Berichte *9*. 584 (1876).

Berechnet für:	Gefunden:
$S-C_6H_4-SO_2NH_2$	
$\vert$	
$S-C_6H_4-SO_2NH_2$	
S = 34,04 %	S = 33,92 %
N = 7,44 %	N = 7,50 %

Durch Verseifung des aus der elektrolytischen Oxydation erhaltenen Chlorids gelang es mir, die freie Benzol-p-disulfosäure zu gewinnen. Das Chlorid wurde im zugeschmolzenen Rohr mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser im Schüttelbombenofen 4—5 Stunden auf 140° erhitzt; nach dieser Zeit war die Verseifung vollendet. Versuche im gewöhnlichen Bombenofen haben gezeigt, dass selbst nach 14stündigem Erhitzen auf 180° nicht alles Chlorid verseift war. Durch wiederholtes Eindampfen auf dem Wasserbad wurde die Salzsäure verjagt. Die Benzol-p-disulfosäure reagiert stark sauer, bläut Kongopapier und ist so hygroskopisch, dass ich sie nicht kristallisiert erhalten konnte, weshalb ich von einer Analyse absehen musste. Durch Neutralisieren mit Ammoniak gewann ich das Ammonsalz, das bisher noch nicht dargestellt worden zu sein scheint. Es kristallisiert aus Wasser in grossen gerippten Blättchen und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

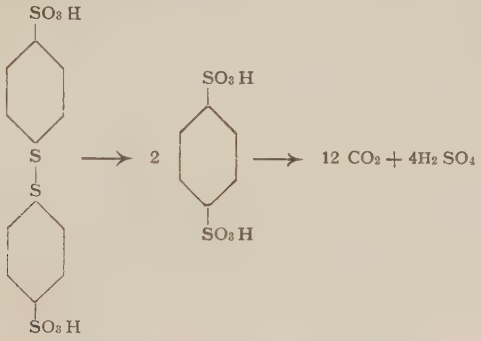
0,2230 gr Substanz gaben 0,3796 gr $BaSO_4$

1,3264 gr Substanz wurden mit Natronlauge destilliert und verbrauchten dann 9,5 cm^3 Normal HCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4(SO_3NH_4)_2$	
S = 23,52 %	S = 23,44 %
N = 13,33 %	N = 13,18 %

Die elektrolytische Oxydation der Di-Phenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure führte also unter den von mir gewählten Bedingungen zu der erwarteten Benzol-p-disulfosäure; aber daneben fand auch eine Zerstörung der Substanz zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure statt, und ausserdem war der Benzol-p-disulfosäure mindestens noch ein Stoff beigemengt, der einstweilen noch nicht isoliert werden konnte. Abgesehen von dieser letzten Komplikation waren zwei Möglichkeiten der Bildung des Kohlendioxyd und der Schwefelsäure zu prüfen; entweder die zwei Endprodukte des oxydierenden Abbaus bilden sich unabhängig von der Benzol-p-disulfosäure, *direkt* aus dem Ausgangsmaterial, infolge eines zerstörenden Eingriffs des Anodensauer-

stoffs; oder die zwei Endprodukte entstehen auf dem Wege über die Benzol-p-disulfosäure, durch Weiteroxydation der letztern, die nur ein Durchgangsstadium der Oxydation vorstellt etwa im Sinne des Schemas



Um dem Oxydationsverlauf näher zu kommen, stellte ich nun Versuche an, um über die Verteilung der Oxydationskraft des angewandten Stromes auf die verschiedenen Produkte Aufschluss zu erhalten.

3. Quantitative Versuche zur Bestimmung von Kohlendioxyd, Schwefelsäure und Stromausbeute.

A. Elektrolyse mit Tonzelle zur Bestimmung der Stromausbeute.

Als Elektrolysiergetäss und Kathodenraum diente ein Becherglas, das in bekannter Weise gekühlt wurde. Der Anodenraum wurde durch eine Tonzelle gebildet, die durch einen Gummistopfen verschlossen war, durch welchen das Gasableitungsrohr und die als Anode verwendete Platindrahtnetzelektrode eingeführt waren. Ein um die Tonzelle gelegtes Bleiblech von 80 cm^2 Fläche wurde als Kathode verwendet. Die Kathodenflüssigkeit, bestehend aus einer verdünnten Ammoncarbonatlösung, bedeckte die Tonzelle bis zum Rand, um das Hinausdiffundieren des Anodengases möglichst zu verhindern. Der Elektrolyt war eine Lösung von 4,12 gr Ammonsalz der Diphenyldisulfid-4,4'-disulfosäure in 20 cm^3 Wasser. Die Stromstärke betrug 1,5 Ampère, die Anodenstromdichte 0,075 Ampère pro cm^2. Im Stromkreis waren noch ein Kupfercoulombmeter und ein Gascoulombmeter zur Bestimmung der Strommenge und Stromausbeute eingeschaltet. Die Stromausbeute wurde nach folgendem Verfahren bestimmt. Der im Knallgascoulombmeter entwickelte Sauer-

stoff wird mit dem aus dem Anodenraum unverbraucht entweichenden Sauerstoff verglichen. Der letztere wird in Messröhren, über Natronlauge zur Absorption des entstandenen Kohlendioxyds, aufgefangen. Die Differenz der beiden erhaltenen Sauerstoffmengen gibt den tatsächlich verbrauchten Sauerstoff an. Die Resultate waren nicht die erwarteten, denn es wurde viel mehr Sauerstoff verbraucht als zur Bildung der Benzol-p-disulfosäure nach der Gleichung S. 10 nötig gewesen wäre. Der Versuch bestätigte nur, dass ein Teil der Substanz weiter oxydiert wird, aber die Verhältnisse der verschiedenen Reaktionen liessen sich so nicht ermitteln. Da ausserdem im Laufe der Elektrolyse erhebliche Mengen Kathodenflüssigkeit durch Kataphorese in die Tonzelle hineindrangen und so die Versuchsbedingungen sich fortwährend änderten, habe ich alle weiteren Elektrolysen ohne Tonzelle ausgeführt.

B. Elektrolyse zur gravimetrischen Bestimmung von Kohlendioxyd und Schwefelsäure.

Ich versuchte nun eine quantitative Bestimmung der beiden Endprodukte Kohlendioxyd und Schwefelsäure, um ein besseres Bild von der Stromausbeute zu bekommen. Der Apparat war folgendermassen zusammengestellt:

Der Elektrolyt befand sich in einem mit Ansatz zum Ableiten des Elektrolysengases versehenen Reagensrohr, das durch einen Gummistopfen luftdicht verschlossen war. Durch letzteren wurden die beiden als Elektroden verwendeten Platinblechstreifen und ein Glasrohr, das in den Elektrolyten eintauchte, eingeführt, sodass nach Beendigung der Elektrolyse mit Hilfe eines, durch eine Kalilauge-Waschflasche von Kohlendioxyd befreiten Luftstroms, das noch im Versuchsapparat befindliche Kohlendioxyd in die Absorptionsapparate getrieben werden konnte. Das Elektrolysengas passierte zuerst ein mit Kohlendioxyd gesättigtes Chlorcalciumrohr, zur Befreiung von etwa mitgerissener Feuchtigkeit, und dann die beiden zur Absorption von Kohlendioxyd mit Natronkalk gefüllten Uröhren. Hintendran war noch ein Chlorcalciumrohr geschaltet.

Versuche mit verschiedener Konzentration und Stromdichte lieferten jedoch keine brauchbaren Resultate, da die grösste gefundene Kohlendioxydmenge nur $^1/_{100}$ gr betrug. Bei einem dieser Versuche benützte ich Bleielektroden; sofort zu Beginn der Elektrolyse bildete sich ein gelber Niederschlag, was darauf hinwies, dass die Diphenyldisulfid-4,4'-disulfosäure zuerst zu Phenylmercaptan-p-sulfosäure

$$C_6H_4 \begin{cases} SO_3H \\ SH \end{cases}$$

reduziert und diese dann weiter oxydiert wird, was auch später durch gasanalytische Versuche bestätigt wurde. Irgend eine erhebliche Zerstörung war noch nicht erfolgt, denn dadurch, dass zuerst Reduktion eintritt, wird ein erheblicher und nutzloser Mehrverbrauch an Sauerstoff bedingt, sodass auf diesem Wege kein richtiges Bild der Stromausnützung erhalten werden kann. Bei den jeweils im Elektrolyten unternommenen Schwefelsäurebestimmungen stiess ich auf ein sehr schwerlösliches Bariumsalz, das immer mit dem Bariumsulfat zusammen ausfiel. Eine Trennung der beiden gelang mir bei der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit nicht. Es handelt sich vermutlich um ein schwerlösliches basisches Bariumsalz, wie z. B. die p-Phenolsulfosäure eines bildet.

Doch habe ich sonst gar keinen Anhaltspunkt, dass die p-Phenolsulfosäure entstanden ist, und muss deshalb die Möglichkeit irgend einer andern Phenolsulfosäure oder Phenoldisulfosäure offen lassen.

Durch die unerwartete experimentelle Schwierigkeit wurde aber auch die genaue Bestimmung der Schwefelsäure vereitelt und ich musste eine ganz andere Methode zur Aufstellung der Strombilanz suchen.

C. Elektrolyse zur gasanalytischen Bestimmung von Kohlendioxyd und Stromausnützung.

Ich suchte und fand einen Ausweg durch Zuhilfenahme der Gasanalyse. Bei diesen Versuchen benützte ich den *Wehrlin*'schen[1]) Elektrolysierapparat, den ich folgendermassen zusammenstellte:

Zwei kreisrunde, als Elektroden dienende Platinbleche bildeten die Endflächen der von einem Glasring umschlossenen Elektrolysierkammer. Die eine Platinscheibe lag auf einer eisernen Endplatte auf; die andere, die Anode, wurden von aussen durch Kühlwasser bespühlt, das durch eine zweite Glaskammer durchströmte und deren Aussenwand die zweite äussere Eisenplatte bildete. Die Endplatten

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie *3* 450 (1896).

ihrerseits liegen, durch Glimmer isoliert, in Messingrahmen, die durch 4 Schrauben zusammengehalten werden. Die Dichtung zwischen den einzelnen Teilen wird durch Gummiringe bewirkt. Das Elektrolysengas wurde über Wasser aufgefangen, das durch längeres Durchleiten des Gasgemisches zuerst gesättigt wurde. Im Stromkreis war noch ein Knallgascoulombmeter eingeschaltet. Wenn nun im letzteren eine bestimmte Menge Sauerstoff entwickelt war, so wurde unterbrochen, das Elektrolysengas gemessen und analysiert. Zuerst wurde durch Absorption in einer Kalilaugebürette das Kohlendioxyd und in einer alkalischen Pyrogallolbürette der unverbraucht entwichene Sauerstoff bestimmt. Das noch übrige Gas wurde auf Kohlenoxyd geprüft, das aber nie nachgewiesen werden konnte; der Gasrest bestand nur aus Wasserstoff, was mit Hilfe der Explosionsbürette nachgewiesen wurde. Versuche mit verschiedener Konzentration und Stromdichte haben gezeigt, dass der Einfluss der Änderung dieser beiden Faktoren nur gering ist. Immerhin ist es vorteilhafter, mit niedriger Konzentration und Stromdichte zu arbeiten, da etwas weniger Substanz zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure abgebaut wird. Auch ist die Stromausbeute etwas besser, wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht.

Tabelle I.

Elektrolyt 4,12 gr NH_4 Salz gelöst in 20 cm^3 H_2O.
Benetzte Fläche der Elektroden 12 cm^2
Stromstärke 1,5 Amp. Stromdichte 0,125 Amp. pro cm^2
Barometerstand 736 mm, Temperatur 15^0.

	Coulomb O	CO_2	verbr. H	verbr. O
	240 cm^3	6,63 cm^3	131,3 cm^3	128,7 cm^3
	160 »	10,16 »	65,2 »	138,2 »
	160 »	12,39 »	32,4 »	137,4 »
	160 »	12,58 »	26,4 »	129,4 »
	160 »	13,45 »	24,0 »	129,1 »
	160 »	14,62 »	16,9 »	125,7 »
	160 »	30,62 »	2,3 »	121,4 »
	1200 cm^3	100,45 cm^3	298,5 cm^3	910,9 cm^3
760 mm 0^0	1079 cm^3	90,41 cm^3	268,42 cm^3	819,1 cm^3

Verbrauchter O = 819,1 cm^3
Für 268,42 cm^3 H = 134,21 cm^3 = 16,38 %
Für CO_2 und H_2SO_4 = 131,9 » = 16,10 %
Für $C_6H_4(SO_3H)_2$ = 542,8 » = 66,27 %
Nachgewiesener O = 808,91 cm^3 = 98,75 % = 808,91 cm^3
Nicht nachgewiesener O = 1,25 % = 10,19 cm^3
100 %

Die Berechnung des zum vollständigen Abbau der Substanz zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure und des zur Oxydation der Substanz zu Benzol-p-disulfosäure nötigen Sauerstoffs wird nach folgenden Gleichungen gemacht:

1) $\begin{matrix} S - C_6H_4SO_3NH_4 \\ | \\ S - C_6H_4SO_3NH_4 \end{matrix} + 35\,O = 12\,CO_2 + 3\,H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$

2) $\begin{matrix} S-C_6H_4SO_3NH_4 \\ | \\ S-C_6H_4SO_3NH_4 \end{matrix} + 5\,O + H_2O = 2\,C_6H_4(SO_3NH_4)_2$

$$\begin{aligned} 1 \text{ Mol } C_{12}H_{16}S_4O_6N_2 &= 412 \\ 5\,O = 2{,}5 \text{ Mol } O &= 2{,}5 \times 22412 \text{ cm}^3 = 56030 \text{ cm}^3 \\ 35\,O = 17{,}5 \text{ Mol } O &= 17{,}5 \times 22412 \text{ cm}^3 = 392210 \text{ cm}^3 \\ 12\,CO_2 &= 12 \times 22412 \text{ cm}^3 = 268944 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Der zur Bildung der 90,41 cm^3 CO_2 nötige Sauerstoff wird nach folgender Proportion berechnet:

$$268944 : 392210 = 90{,}41 : x$$

$$x = \frac{392210 \cdot 90{,}41}{268944} = 131{,}9 \text{ cm}^3$$

12 Mol CO_2 entsprechen einem Mol NH_4 Salz. Nun kann leicht berechnet werden, wieviel NH_4 Salz den 90,41 cm^3 CO_2 entsprechen.

$$268944 : 412 = 90{,}41 : x$$

$$x = \frac{412 \cdot 90{,}41}{266944} = 0{,}1385 \text{ gr}$$

Es sind somit 0,1385 gr Substanz völlig zerstört worden und es bleiben noch

$$\begin{aligned} &4{,}12 \text{ gr} \\ -\ &0{,}1385 \text{ »} \\ \hline = \ &3{,}9815 \text{ gr} \end{aligned}$$

zur Oxydation zu Benzol-p-disulfosäure übrig. Der dazu nötige Sauerstoff wird berechnet wie folgt:

$$412 : 56030 = 3{,}9815 : x$$

$$x = \frac{56030 \cdot 3{,}9815}{412} = 542{,}8 \text{ cm}^3$$

Tabelle II.

Elektrolyt: 4,12 gr NH_4 Salz in 20 cm^3 H_2O gelöst.
Benetzte Fläche der Elektroden 12 cm^2.
Stromstärke 0,8 Amp. Stromdichte 0,066 Amp. pro cm^2.
Barometerstand 736 mm, Temperatur 15°.

	Coulomb O	CO_2	verbr. H	verbr. O
	240 cm^3	6,54 cm^3	192,0 cm^3	207,12 cm^3
	160 »	7,44 »	39,6 »	135,4 »
	160 »	10,15 »	39,0 »	126,6 »
	160 »	15,42 »	24,4 »	126,0 »
	160 »	18,25 »	13,0 »	118,4 »
	160 »	21,14 »	5,8 »	117,3 »
	160 »	22,11 »	1,9 »	113,9 »
	1200 cm^3	100,78 cm^3	315,27 cm^3	955,12 cm^3
760 mm 0°	1079 cm^3	90,58 cm^3	282,85 cm^3	858,9 cm^3

Verbrauchter O			= 858,9 cm^3
Für 282,85 H	= 141,42 cm^3	= 16,45 %	=
Für CO_2 und H_2SO_4	= 132,1 »	= 15,37 %	
Für $C_6H_4(SO_3H)_2$	= 541,2 »	= 63,00 %	
Nachgewiesener O	= 814,7 cm^3	= 94,82 %	= 814,7 cm^3
Nicht nachgewiesener O		= 5,18 %	= 44,2 cm^3
		100 %	

Tabelle III.

Elektrolyt: 4,12 gr NH_4 Salz gelöst in 20 cm³ H_2O.
Benetzte Fläche der Elektroden 12 cm².
Stromstärke 0,4 Amp. Stromdichte 0,033 Amp. pro cm³.
Barometerstand 736 mm, Temperatur 15°.

	Coulomb O	CO_2	verbr. H	verbr. O
	240 cm³	—	246,56 cm³	226,88 cm³
	160 »	4,19 cm³	56,1 »	145,9 »
	160 »	5,57 »	55,4 »	149,5 »
	160 »	6,61 »	39,6 »	117,1 »
	160 »	16,30 »	31,1 »	114,3 »
	160 »	16,05 »	19,7 »	110,4 »
	160 »	1,37 »	5,72 »	64,0 »
	1120 cm³	54,09 cm³	454,08 cm³	928,08 cm³
760 mm 0°	1007,1 cm³	48,46 cm³	408,32 cm³	834,54 cm³

Verbrauchter O = 834,54 cm³

Für 408,32 cm³ H	= 204,16 cm³	= 24,46 %	
Für CO_2 und H_2SO_4	= 70,69 »	= 8,47 %	
Für $C_6H_4(SO_3H)_2$	= 550,2 »	= 65,93 %	
Nachgewiesener O	= 825,05 cm³	= 98,86 %	= 825,05 cm³
Nicht nachgewiesener O		= 1,14 %	= 9,49 cm³
		100 %	

Tabelle IV.

Elektrolyt: 4,12 gr NH_4 Salz gelöst in 40 cm^3 H_2O.
Benetzte Fläche der Elektroden 24 cm^2.
Stromstärke 3 Amp. Stromdichte 0,125 Amp. pro cm^2.
Barometerstand 742 mm, Temperatur 16°.

	Coulomb O	CO_2	verbr. H	verbr. O
	160 cm^3	7,0 cm^3	98,29 cm^3	155,31 cm^3
	160 »	8,74 »	28,16 »	155,58 »
	160 »	9,71 »	13,32 »	142,39 »
	160 »	13,52 »	7,70 »	120,09 »
	160 »	15,30 »	5,77 »	106,55 »
	160 »	15,66 »	4,80 »	101,45 »
	160 »	16,00 »	4,00 »	92,00 »
	1120 cm^3	85,39 cm^3	162,04 cm^3	878,37 cm^3
760 mm 0°	1014,1 cm^3	77,76 cm^3	146,28 cm^3	794,7 cm^3

Verbrauchter O			= 794,7 cm^3
Für 146,28 cm^3 H	= 73,14 cm^3	= 9,20 %	
Für CO_2 und H_2SO_4	= 113,4 »	= 14,27 %	
Für $C_6H_4(SO_3H)_2$	= 544,0 »	= 68,45 %	
Nachgewiesener O	= 730,54 cm^3	= 91,92 %	= 730,54 cm^3
Nicht nachgewiesener O		= 8,08 %	= 64,16 cm^3
		100 %	

Tabelle V.

Elektrolyt: 4,12 gr NH_4 Salz gelöst in 40 cm^3 H_2O.
Benetzte Fläche der Elektroden 24 cm^2.
Stromstärke 1,5 Amp. Stromdichte 0,066 Amp. pro cm^2.
Barometerstand 737 mm, Temperatur 19°.

	Coulomb O	CO_2	verbr. H	verbr. O
	160 cm^3	—	109,5 cm^3	156,8 cm^3
	160 »	2,48 cm^3	42,04 »	155,6 »
	160 »	3,67 »	21,68 »	155,1 »
	160 »	5,75 »	14,18 »	141,35 »
	160 »	14,48 »	0,94 »	112,9 »
	800 cm^3	26,47 cm^3	188,34 cm^3	721,75 cm^3
760 mm 0°	706,8 cm^3	23,63 cm^3	166,34 cm^3	637,7 cm^3

Verbrauchter O = 637,7 cm^3
Für 166,34 cm^3 H = 83,17 cm^3 = 13,04 %
Für CO_2 und H_2SO_4 = 34,46 » = 5,40 %
Für $C_6H_4(SO_3H)_2$ = 555,40 » = 87,09 %
Nachgewiesener O = 673,03 cm^3 = 105,53 % = 673,03 cm^3
Zu wenig verbrauchter O = − 5,53 % = 35,33 cm^3
100 %

Tabelle VI.

Elektrolyt: 4,12 gr NH_4 Salz gelöst in 40 cm^3 H_2O.
Benetzte Fläche der Elektroden 24 cm^2.
Stromstärke 0,75 Amp. Stromdichte 0,031 Amp. pro cm^2.
Barometerstand 743 mm, Temperatur 17°.

	Coulomb O	CO_2	verbr. H	verbr. O
	160 cm^3	—	135,48 cm^3	155,21 cm^3
	160 »	—	44,58 »	155,04 »
	160 »	4,43 cm^3	11,16 »	155,02 »
	160 »	6,65 »	1,01 »	154,12 »
	160 »	20,52 »	—	105,92 »
	800 cm^3	31,60 cm^3	192,23 cm^3	725,31 cm^3
760 mm 0°	719,27 cm^3	28,34 cm^3	175,96 cm^3	655,56 cm^3

Verbrauchter O = 655,56 cm^3
Für 175,96 cm^3 H = 87,98 cm^3 = 13,43 %
Für CO_2 und H_2SO_4 = 41,33 » = 6,30 %
Für $C_6H_4(SO_3H)_2$ = 554,90 » = 84,64 %
Nachgewiesener O = 684,21 cm^3 = 104,37 % = 684,21 cm^3
Zu wenig verbrauchter O = 4,37 % = 28,65 cm^3
100 %

Einfluss von Konzentration und Stromdichte.

Versuchsnummer	I	II	III	IV	V	VI
Stromdichte Amp./cm²	0,125	0,066	0,033	0,125	0,066	0,031
Konzentration	n	n	n	0,5 n	0,5 n	0,5 n
Zur Oxydation des Mercaptans	16,38%	16,46%	24,46%	9,2%	13,04%	13,42%
Zur Bildung von Benzol-p-disulfosäure	66,27%	63,0%	65,93%	68,45%	87,09%	84,64%
Zur völligen Zerstörung zu CO_2 und H_2SO_4	16,10%	15,37%	8,47%	14,27%	5,40%	6,30%
Nicht nachgewiesener Sauerstoff	1,25%	5,18%	1,14%	8,06%	—	—
Zu wenig verbrauchter Sauerstoff	—	—	—	—	5,53%	4,36%

In diesen Tabellen stimmt der zur Bildung der erhaltenen Elektrolysenprodukte berechnete Sauerstoff mit dem wirklich verbrauchten nicht überein. In den Versuchen 1—4 wird immer mehr verbraucht als den erhaltenen Produkten entspricht, dies lässt sich dadurch erklären, dass die Benzol-p-disulfosäure teilweise schon weiter oxydiert wurde, was sich auch durch das Auftreten der Ferrichloridreaktion bestätigt. Bei Versuch 5 und 6 wurde früher unterbrochen; es war deshalb noch nicht alle Diphenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure zu Benzol-p-disulfosäure oxydiert, und es wurde deshalb weniger Sauerstoff verbraucht als der Berechnung entspricht. Der Mehrverbrauch an Sauerstoff in den Versuchen 1—4 und das Auftreten der Eisenchloridreaktion zeigten mir, dass die Benzol-p-disulfosäure noch weitere Zwischenprodukte liefert, bevor sie ganz zu Schwefelsäure und Kohlendioxyd abgebaut wird. Um die Reaktion wirklich kennen zu lernen, waren nun neue Versuche mit Benzol-p-disulfosäure selbst erforderlich.

II. Elektrolyse der Benzol-p-disulfosäure.

1. Darstellung der Benzol-p-disulfosäure.

Ich wollte zuerst das nötige Material auf elektrolytischem Wege darstellen, doch sind die Ausbeuten an reiner Benzol-p-disulfosäure eben in Wirklichkeit nicht so hoch als die elektrochemischen Messungen vermuten lassen. Darum wurde die Säure nach *Behrend*[1]) und *Mertelsmann* dargestellt.

100 gr konzentrierte Schwefelsäure werden in einer Retorte auf 240° erhitzt und die Dämpfe von 25 gr Benzol durchgeleitet. Das nicht absorbierte Benzol wurde in einer durch Eis gekühlten, mit Rückflusskühler versehenen Saugflasche kondensiert und wieder durchgeleitet, bis alles Benzol verbraucht war. In der Retorte befindet sich nun ein Gemisch von Benzol-meta und -paradisulfosäure und überschüssiger Schwefelsäure. Durch Neutralisieren mit gelöschtem Kalk wird die Schwefelsäure als Calciumsulfat gefällt und durch Abfiltrieren und Auspressen des Niederschlags von den leichtlöslichen Calciumsalzen der Disulfosäuren getrennt. Die letzteren werden nun durch Ausfällen des Calciumions mit Soda in die Natriumsalze verwandelt. Da das benzol-p-disulfosaure Natrium in einer konzentrierten Lösung des benzol-m-disulfosauren Natriums schwerlöslich ist, kristallisiert das erstere beim Einengen zuerst aus. Zur quantitativen Trennung der beiden Säuren wird nun die erste grösstenteils aus dem Natriumsalz der Benzol-p-disulfosäure bestehende Fraktion bei 150° getrocknet und in bekannter Weise in das Chlorid verwandelt. Aus Mangel an Ligroin habe ich die Chloride aus der 30fachen Menge Benzin umkristallisiert. Das Benzol-p-disulfosäurechlorid kristallisiert in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 139° und das Benzol-m-disulfosäurechlorid in durchsichtigen Blättchen vom Schmelzpunkt 61°. Die beiden Chloride wurden durch Aussuchen der Kristalle unter der Lupe getrennt. Aus dem Benzol-p-disulfosäurechlorid

[1]) Ann. d. Chemie *378* 352 (1911).

habe ich nach der oben angegebenen Methode im Schüttelofen die freie Säure und daraus das Ammonsalz dargestellt, das ich zur Elektrolyse verwendete.

2. Elektrolyse des Ammoniumsalzes der Benzol-p-disulfosäure.

Der Elektrolyt, bestehend aus einer Lösung von 5,44 gr benzol-p-disulfosaurem Ammonium in 80 cm^3 Wasser, befand sich in einem rechteckigen Glasstutzen. Die Elektroden waren dieselben wie beim *Wehrlin*'schen Elektrolysierapparat; ihre benetzte Fläche betrug 10 cm^2. Die Stromstärke war 0,66 Ampère, die Stromdichte 0,066 Ampère pro cm^2.

Gleich zu Beginn der Elektrolyse trat an der Anode eine starke Gasentwicklung auf, was auf eine schlechte Stromausbeute hindeutete. Die maximale Stromausnützung betrug in der Tat nur 25 %. Der Elektrolyt gibt mit Kongopapier stark saure Reaktion, färbt sich braun und gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Nach einiger Zeit wird er wieder heller und zuletzt sozusagen farblos und klar und verliert die Fähigkeit, durch Eisenchlorid gefärbt zu werden. Da ich zum Vornherein nicht wissen konnte, was für Zwischenprodukte entständen, so liess sich der Moment, wann die Elektrolyse unterbrochen werden sollte, nicht berechnen. Darum wurde eine erste Serie von Elektrolysen nach dem Verschwinden der Eisenchloridreaktion unterbrochen. Eine zweite Serie von Versuchen wurde im Gang erhalten, bis dass die Kohlendioxydentwicklung aufhörte; dieser Punkt wurde mit Hilfe von Gasanalysen bestimmt. Die erste Versuchsserie brauchte 120 Farad pro Mol. Benzol-p-disulfosäure und die zweite Serie sogar 220 Farad pro Mol. Daraus sieht man, dass die Stromausnützung schlecht ist, denn zur gänzlichen Zerstörung wären nur 60 Farad pro Mol nötig gewesen. Es hat sich dann bei der weiteren Untersuchung gezeigt, dass eigentlich nur *ein* neues Produkt vorlag, gleichgültig, ob bis zum Aufhören der Eisenchloridreaktion oder bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung elektrolysiert wurde. Die beiden Elektrolyten wurden in gleicher Weise aufgearbeitet. Durch Neutralisieren mit Bariumhydroxyd wurde die gebildete Schwefelsäure ausgefällt; das Filtrat zeigte, dass der vorher farblose Elektrolyt durch das Neutralisieren gelb geworden ist. Nun wurde mit Bariumhydroxyd schwach alkalisch gemacht und eingedampft; diese Operation wurde solange fortgesetzt, als noch Ammoniak entwich; dann wurde das überschüssige Bariumhydroxyd mit Kohlendioxyd gefällt, abfiltriert und das Filtrat zur Kristallisation

eingeengt. Dadurch schied sich ein Bariumsalz in gelben Kristallkrusten ab, die aus Wasser umkristallisiert wurden. Ich machte dabei die auffallende Beobachtung, dass jedesmal nach dem Wiederauflösen aus der wässerigen Lösung beim Einengen ein unlöslicher Niederschlag ausfiel, der sich bei näherer Untersuchung als Bariumcarbonat erwies. Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass sich das Salz unter Abspaltung von Bariumhydroxyd durch Hydrolyse teilweise zersetzte. Die Bariumbestimmungen des wasserfreien Salzes bestätigten diese Voraussetzung, denn nach jeder Kristallisation sank der Bariumgehalt. So fand ich zuerst 42 % und dann 38 %, nach nochmaligem Umkristallisieren 35 % und endlich 33 % Barium. Auf der letzten Zahl blieb es aber, trotz mehrmaligem weiterem Umkristallisieren. Gerade das anfängliche Schwanken der Analysenzahlen liess mich lange im Glauben, es liegen zwei *verschiedene* Stoffe vor. Ich habe nun neben Barium noch den Schwefel nach *Pringsheim*[1]) bestimmt. Die erhaltenen Resultate konnten mit keiner bekannten Sulfosäure in Einklang gebracht werden. Das Verhältnis zwischen Schwefel und Barium war 5 : 2, d. h. auf 5 Atome Schwefel kommen 2 Atome Barium. Die Analysenzahlen sind folgende:

Kristallwasserbestimmung.

0,1812 gr Substanz verloren bei 200° 0,0091 gr H_2O
$H_2O = 5{,}03$ %
0,2345 gr Substanz verloren bei 200° 0,0115 gr H_2O
$H_2O = 4{,}97$ %

Bariumbestimmung.

0,1812 gr Substanz gaben 0,0958 gr $BaSO_4$
Ba = 31,11 %
0,2345 gr Substanz gaben 0,1259 gr $BaSO_4$
Ba = 31,60 %

Schwefelbestimmung.

0,2041 gr Substanz gaben 0,2679 gr $BaSO_4$
S = 18,04 %
0,1968 gr Substanz gaben 0,2586 gr $BaSO_4$
S = 18,03 %.

Aus dem Bariumsalz wurde durch Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure, die freie Säure erhalten, die ich aber nicht kristallisiert bekommen konnte. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad wurde

[1]) Berichte *41.* 4267 (1908).

sie wohl fest, ist aber so ausserordentlich hygroskopisch, dass sie sofort wieder zerfliesst. Sie reagiert stark sauer und bläut Kongopapier. Aus ihr wurde durch Neutralisieren das Ammoniumsalz dargestellt, welches aus Wasser in gelbweissen Blättchen kristallisiert. Die Stickstoff- und Schwefelbestimmungen ergaben für das Verhältnis

$$S : N = 5 : 4$$

was mit dem beim Bariumsalz gefundenen Verhältnis

$$S : Ba = 5 : 2$$

übereinstimmt. Bei der Benzol-p-disulfosäure sind die Verhältnisse

$$S : Ba = 2 : 1 \quad \text{und} \quad S : N = 1 : 1$$

d. h. auf 2 Atome Schwefel kommen 2 Atome Stickstoff oder 1 Atom Barium. In der analysierten Substanz dagegen kommen wie oben angegeben auf 5 Schwefel 4 Stickstoff oder 2 Barium. Dies ist nur möglich, wenn ausser 4 sauren Sulfogruppen eine weitere nicht als Säure funktionierende schwefelhaltige Atomgruppe in die Molekel eingetreten ist.

Die Analyse des Ammonsalzes lieferte folgende Resultate:

Elementaranalyse (mit Bleichromat)

0,1389 gr Substanz gaben:

0,1015 gr CO_2 und 0,0559 gr H_2O
C = 19,93 % H = 4,53 %

0,2001 gr Substanz gaben:

0,1461 gr CO_2 und 0,0756 gr H_2O
C = 19,91 % H = 4,22 %

Der Stickstoff wurde durch Destillation mit Bariumhydroxyd und Titration der verbrauchten Salzsäure bestimmt.

1,9910 gr Substanz verbrauchten:

10,81 cm^3 normal HCl N = 7,60 %

1,8210 gr Substanz verbrauchten:

9,63 cm^3 normal HCl N = 7,4 %

Der Schwefel wurde nach *Carius* bestimmt.

0,1198 gr Substanz gaben 0,1926 gr $BaSO_4$
S = 22,08 %

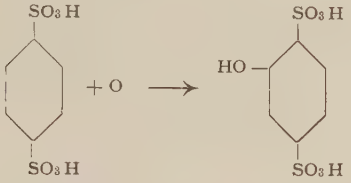
0,1406 gr Substanz gaben 0,2235 gr $BaSO_4$
S = 21,84 %

Kristallwasserbestimmung;

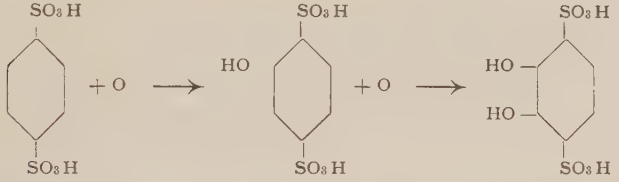
0,1143 gr Substanz gaben 0,0138 gr H_2O
H_2O = 12,14 %

Gestützt auf diese Zahlen wurden nun für die den beiden Salzen zu Grunde liegenden Säuren folgende Möglichkeiten diskutiert:

Wenn die Benzol-p-disulfosäure anodisch oxydiert wird, so verläuft die Reaktion vermutlich genau so, wie wenn Benzol angegriffen wird; d. h. der Benzolkern wird in erster Linie hydroxyliert:



Die Gegenwart einer derartigen Phenoldisulfosäure verrät sich durch die Färbung des Elektrolyten am Anfang der Oxydation und durch die Reaktion mit Eisenchlorid; da letztere zur Grüntärbung führt, so könnte man freilich auch an eine Brenzcatechindisulfosäure denken, als *zweite* Etappe der Oxydation.



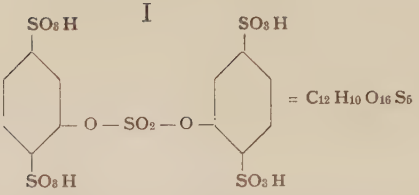
Die Brenzcatechindisulfosäure ist nun sicherlich ebenso oxydierbar wie das Brenzcatechin selbst und wird also rasch zerstört; der Elektrolyt wird dann wieder heller, weil die als Abbauprodukte in kleinen Mengen entstehenden Farbstoffe mit der Brenzcatechindisulfosäure verschwinden.

Die Phenoldisulfosäure könnte aber durch geeignete Substitution vor weiterer Zerstörung geschützt werden; der Substituent muss eine schwefelhaltige, nicht saure Gruppe sein, und man wird da in erster Linie an eine Veresterung mit der im Laufe der Elektrolyse entstehenden Schwefelsäure denken, in Anlehnung an die bekannte Bildung der Hydrochinonschwefelsäure bei der elektrochemischen Oxydation des Phenols[1]); das führt zu einer Formel

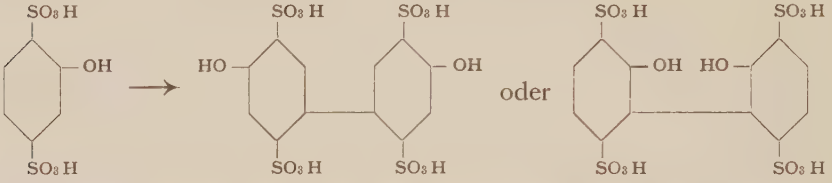
---

[1]) *E. Drechsel.* J. pr. Ch. [2] *29.* 229 (1884); *34.* 135 (1886); *38.* 65 (1888); *Fichter* und *Stocker,* Berichte *47.* 2011 (1915).

I

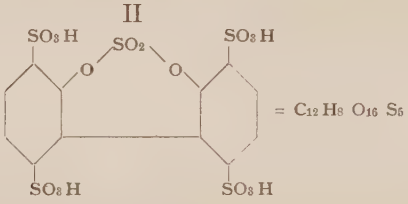


Da bei der elektrochemischen Oydation des Phenols verschiedene Diphenole entstehen[1]), so war die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass zunächst ein Diphenol sich gebildet hätte, das seinerseits der Veresterung unterlag:



Die zweite Formel würde bei der Veresterung einen Ring ergeben,

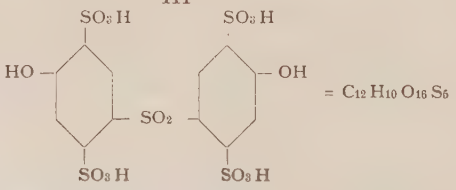
II



der die grosse Beständigkeit des Produkts plausibel macht.

Endlich kam noch in Betracht eine kernangreifende sulfurierende Wirkung der Schwefelsäure, die elektrochemisch beispielsweise von *Merzbacher* und *Smith*[2]) und von *K. Puls*[3]) bei der Oxydation des Toluols durch die Bildung von Sulfobenzoesäure verwirklicht wurde. Es kann sich aber nicht um eine Phenoltrisulfosäure handeln, denn die neu eingeführte Schwefelgruppe muss indifferent sein; so komme ich zu der Hypothese, es habe sich das *Sulfon der Phenoldisulfosäure*

III



[1]) *Fichter* und *Brunner*, Bull. Soc. chim de France [4] *19*. 281 (1916).
[2]) Amer. Chem. Soc. *22*. 723 (1900).
[3]) Chem. Ztg. *25*. 263 (1901).

entsprechend dem Oxysulfobenzid gebildet, denn die Einführung der Sulfongruppe mit Hilfe von Schwefelsäure verläuft gerade beim Phenol besonders leicht und die Sulfone sind erfahrungsgemäss[1]) gegen elektrolytische Oxydation recht beständig. Eine Entscheidung zwischen diesen verschiedenen Formeln durch Analysen ist nicht möglich.

Hätte die Verbindung die in Formel I und II angegebene esterartige Zusammensetzung, so sollte durch anhaltendes Kochen mit konzentrierten Mineralsäuren Abspaltung der Sulfongruppe, unter Bildung einer Oxysulfosäure und Schwefelsäure eintreten. Die mit konzentrierter Salzsäure gemachten Versuche gaben jedoch eine so unbedeutende Abspaltung, dass Formel III allein ernstlich in Betracht fällt. Die Verseifungsversuche gaben folgende Zahlen:

0,2041 gr Substanz gaben nach 10stündigem Kochen mit konzentrierter Salzsäure 0,0067 gr $BaSO_4$.

Wäre die Sulfongruppe abgespalten worden, so hätte ich 0,0654 gr $BaSO_4$ erhalten sollen.

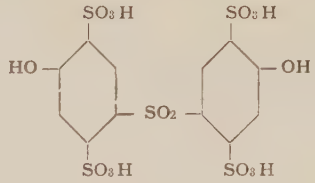
0,1712 gr Substanz gaben nach 30stündigem Kochen mit konzentrierter Salzsäure 0,0069 gr $BaSO_4$.

Wäre die Sulfongruppe abgespalten worden, so hätte ich 0,0547 gr $BaSO_4$ erhalten sollen.

Folgende Beobachtungen sprechen nun in der Tat für Formel III. Wie schon oben bemerkt gibt der Elektrolyt beim Neutralisieren eine Färbung, was auf einen Körper mit phenolischen Hydroxylgruppen hinweist. Das Ammoniumsalz gibt mit Eisenchlorid eine allerdings sehr schwache gelbbraune Färbung. Bei der Elektrolyse war am Anfang eine so kräftige Eisenchloridreaktion beobachtet worden, dass die ganz geringe, nur mit besondern Vorsichtsmassregeln zu konstatierende Färbung des Endproduktes vernachlässigt wurde. Nun untersuchte ich die Verbindung noch auf ihre Kuppelungsfähigkeit mit Diazokörpern, um so das Vorhandensein von Phenolhydroxylen zu erkennen. Allerdings waren hier Schwierigkeiten zu erwarten, da die Para- und auch eine Orthostellung besetzt sind. Einige Versuche zeigten, dass die Wahl des Diazokörpers nicht gleichgiltig ist; denn mit Diazobenzolsulfosäure erhielt ich nur schwache und beim Wiederholen des Versuches oft gar keine Färbung, dagegen gab diazotiertes p-Nitroanilin einen schönen roten Azokörper,

[1]) *Fichter* und *Sjöstedt*, Berichte *43*. 3422 (1910); *Fichter* und *Wenk*, Berichte *45*. 1373 (1912); *Fichter* und *Braun*, Berichte *47*, 1526 (1914).

den ich aber infolge Mangels an Material nicht analysiert habe. Ein Vergleich mit Oxysulfobenzid (die Versuche werden weiter unten beschrieben) gab ganz analoge Resultate. So stimmen also die qualitativen Reaktionen und die quantitativen Analysen am besten überein mit der Formel III einer Di-phenyl-1,1',-sulfon-4,4',-dioxy-2,5,2',5'-tetrasulfosäure.



Bariumsalz

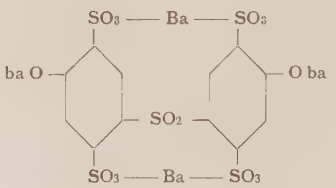
Berechnet für	Gefunden	
$C_{12} H_6 O_{16} S_5 Ba_2 + 2^1/_2 H_2 O$	1.	2.
$H_2 O$ = 5,08 %	$H_2 O$ = 5,03 %;	4,97 %
Ba = 30,97 %	Ba = 31,11 %;	31,60 %
S = 18,07 %	S = 18,04 %;	18,03 %

Ammoniumsalz

Berechnet für	Gefunden	
$C_{12} H_{22} O_{16} S_5 N_4 + 5 H_2 O$	1.	2.
C = 19,77 %	C = 19,91 %;	19,93 %
H = 4,39 %	H = 4,22 %;	4,53 %
N = 7,69 %	N = 7,60 %;	7,40 %
S = 21,97 %	S = 21,84 %;	22,08 %
$H_2 O$ = 12,39 %	$H_2 O$ = 12,14 %;	—

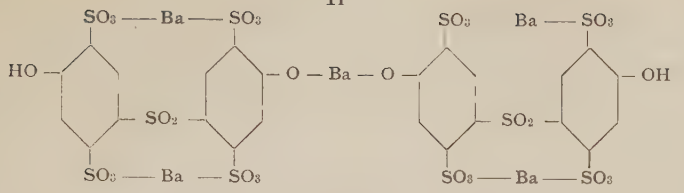
Die bei den Analysen des Bariumsalzes gemachte Beobachtung, dass der Bariumgehalt ursprünglich viel höher ist, aber bei jeder Kristallisation abnimmt und dann konstant bleibt, kann nun, da die Anwesenheit von phenolischen Hydroxylgruppen erwiesen ist, leicht erklärt werden. Denn das Oxysulfobenzid ist eine stärkere Säure als das Phenol, und bei der Salzbildung mit Bariumhydroxyd werden auch die Wasserstoffionen der Phenolhydroxyle ersetzt unter Bildung von

I



oder von

II



Die erste Formel verlangt 42,15 % Barium und ergibt damit den höchsten gefundenen Bariumgehalt. Infolge der schwach sauren Natur der Phenolhydroxyle wird aber das Salz schon auf dem Wasserbad durch Hydrolyse und durch Wirkung des Kohlendioxyds der Luft zerstört.

Beim Ammoniumsalz tritt eine analoge Schwierigkeit nicht auf, weil das Ammoniumhydroxyd nicht im Stande ist, mit den Phenolhydroxylen ein Salz zu bilden.

Nachdem nun die Natur des beständigen Oxydationsproduktes der Benzol-p-disulfosäure erkannt war, galt es noch, den Verlauf der Oxydation zu verfolgen, worüber die nachstehenden Versuche orientieren.

3. Elektrolytische Oxydation der Benzol-p-disulfosäure zur quantitativen Bestimmung von Kohlendioxyd und Schwefelsäure.

Als Elektrolysierapparat diente das oben beschriebene Reagensglas mit Ansatz. Die benetzte Fläche der Platinelektroden war 10 cm^2, der Elektrolyt bestand aus einer Lösung von 1,36 gr benzol-p-disulfosaurem Ammonium in 20 cm^3 Wasser. Die Stromstärke war 0,65 Ampère, die Stromdichte 0,065 Ampère pro cm^2. Vom Versuchsapparat passierte das Elektrolysengas zuerst ein vorher mit Kohlendioxyd behandeltes Chlorcalciumrohr und dann zur Absorption von Kohlendioxyd einen Liebig'schen Kaliapparat, hinter dem ein Wasserbestimmungsapparat, wie er bei den Elementaranalysen gebräuchlich ist, geschaltet war, um eventuell aus dem Kaliapparat mitgerissenen Wasserdampf zu absorbieren. Die Gewichtszunahme der beiden Apparate gab mir das absorbierte Kohlendioxyd an. Im Elektrolyten wurde dann noch die freie Schwefelsäure bestimmt. Diese beiden Produkte wurden nun bei Versuchen, die beim Aufhören der Eisenchloridreaktion unterbrochen wurden, und bei solchen, die bis zur Beendigung der Kohlendioxydbildung durchgeführt wurden, bestimmt. Beim Elektrolysieren von 1,36 gr $C_6H_4(SO_3NH_4)_2$ bis zum Aufhören der Eisenchloridreaktion erhielt ich: 0,3157 gr CO_2 und

0,4167 gr $BaSO_4$; d. h. 23,91 % des gesamten in 1,36 gr $C_6H_4(SO_3NH_4)_2$ enthaltenen Kohlenstoffs sind zu Kohlendioxyd oxydiert worden, während nur 17,88 % des Gesamtschwefels als freie Schwefelsäure vorhanden sind. Beim Elektrolysieren von 1,36 gr $C_6H_4(SO_3NH_4)_2$ bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung erhielt ich: 0,4209 gr CO_2 und 0,3829 gr $BaSO_4$, d. h. 31,88 % des gesamten in 1,36 gr $C_6H_4(SO_3NH_4)_2$ enthaltenen Kohlenstoffs sind zu Kohlendioxyd oxydiert worden und nur 16,46 % des Gesamtschwefels sind als freie Schwefelsäure vorhanden.

Vergleicht man die gefundenen Zahlen miteinander, so sieht man, dass durch längeres Elektrolysieren die Zerstörung der Substanz zu Kohlendioxyd von 23,91 % auf 31,88 % gestiegen ist, die gefundene freie Schwefelsäure dagegen von 17,88 % auf 16,48 % *gesunken* ist, obschon die Zunahme der Zerstörung der Substanz auch mehr freie Schwefelsäure erwarten liess. Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass die freiwerdende Schwefelsäure teilweise *wieder verbraucht* wird. Durch Elektrolyse von 1,36 gr benzol-p-disulfosaurem Ammonium habe ich 1,32 gr des Bariumsalzes der Di-Phenyl-1,1'-sulfon-4,4'-dioxy-2,5,2',5'-tetrasulfosäure erhalten. Diese 1,32 gr brauchen zu ihrer Bildung die 0,3657 gr $BaSO_4$ entsprechende Menge Schwefelsäure, sodass also im Ganzen mit der am Schluss der Elektrolyse noch vorhandenen Schwefelsäure die

$$\begin{array}{r} 0{,}3829 \text{ gr} \\ +\,0{,}3657 \text{ »} \\ \hline = 0{,}7486 \text{ gr } BaSO_4 \end{array}$$

entsprechende Menge Schwefelsäure entstanden ist; d. h. 32,11 % des gesamten Schwefels sind zu Schwefelsäure oxydiert worden. Dieser Wert stimmt nun fast mit dem für Kohlendioxyd gefundenen überein:

$CO_2 = 0{,}4209$ gr = 31,88 % des Gesamtkohlenstoffes
$BaSO_4 = 0{,}7486$ gr = 32,11 % des Gesamtschwefels.

Es sind also 32 % der Benzol-p-disulfosäure zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure oxydiert worden, während 68 % unter Verbrauch eines Teils der freien Schwefelsäure die Di-Phenyl-1,1'-sulfon-4,4'-dioxy-2,5,2',5'-tetrasulfosäure bildeten. Nun erschien es als höchst auffallend, dass letztere dem anodischen Sauerstoff völlig widerstehen sollte. Es konnte dies nur möglich sein bei einer bestimmten begrenzten Stromdichte, und ich stellte deshalb Versuche mit höherer Stromdichte an.

III. Elektrolyse der Di-Phenyl-1,1'-sulfon-4,4'-dioxy-2,5, 2',5'-tetrasulfosäure.

Bei diesen Elektrolysen benutzte ich das von mir im letzten Kapitel beschriebene, elektrolytisch dargestellte Ammoniumsalz der Säure.

Die Apparatur war die gleiche wie bei den oben erörterten Versuchen mit Benzol-p-disulfosäure. Elektrolysen mit 0,065 Ampère pro cm^2 Stromdichte, mit der ich bis jetzt gearbeitet hatte, zeigten in der Tat, dass diese Tetrasulfosäure unter diesen Bedingungen nicht angegriffen wird. Erst bei Anwendung der vierfachen Stromdichte von 0,25 Ampère pro cm^2 wurde ein Angriff, und auch da mit sehr geringer Stromausnützung, beobachtet; die Substanz wurde ganz zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure oxydiert.

Durch Elektrolysieren von 0,6335 gr Ammonsalz bekam ich 0,4347 gr CO_2; d. h. 94,6 % des Gesamtkohlenstoffes sind zu Kohlendioxyd oxydiert worden. Die Schwefelsäurebestimmung im Elektrolyt ergab 0,9833 gr $BaSO_4$. Diese entsprechen 97,02 % des Schwefels der angewandten Substanz. Daraus geht hervor, dass die Di-Phenyl-1,1'-sulfon-4,4'-dioxy-2,5,2',5'-tetrasulfosäure bei niedrigen Stromdichten garnicht angegriffen wird, dass sie aber, wenn bei höheren Stromdichten die Oxydation einsetzt, glatt zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure oxydiert wird. Die oben beschriebenen Beobachtungen über die Di-Phenyl-1,1'-sulfon-4,4'-dioxy-2,5,2',5'-tetrasulfosäure waren mir in verschiedener Beziehung neu und ich suchte deshalb, sie durch einen Vergleich mit dem Verhalten des Oxysulfobenzids zu stützen.

IV. Elektrolyse des Oxysulfobenzid.

1. Darstellung des Oxysulfobenzid.

Das Oxysulfobenzid wurde nach *A. Annaheim*[1]) dargestellt.

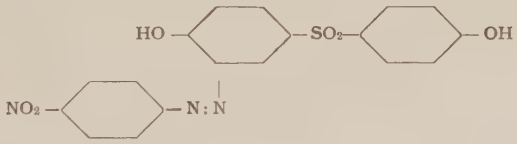
Phenol und rauchende Schwefelsäure werden im Verhältnis folgender Gleichung gemischt:

$$2\,C_6H_5OH + H_2SO_4 = HO - C_6H_4 - SO_2 - C_6H_4 - OH + 2H_2O$$

und in einem offenen Kolben im Ölbad 3—5 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Das Gemisch färbt sich nach und nach dunkelrot, ohne aber irgend welche Verkohlung oder nennenswerte Entwicklung von schwefliger Säure zu zeigen. Beim Umschütteln, das öfters wiederholt werden muss, stösst es gewaltige Wasserdämpfe aus. Lässt man die Masse im Ölbad erkalten, so schiessen lange Kristallnadeln an und der ganze Kolbeninhalt erstarrt zu einem grossen Kristallklumpen, der sich in dieser Form nur schwierig herausbringen lässt. Um diesem Übelstand abzuhelfen, giesst man die noch warme zähflüssige Masse in kleinen Portionen in wenig Wasser, wobei man mit dem weiteren Zugiessen wartet, bis die ersten Anteile zu einer Kristallmasse erstarrt sind. Das Oxysulfobenzid wird durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt, aus welchem es in schönen sternförmig gruppierten Nadeln vom Schmelzpunkt 139° auskristallisiert. In Alkalien und deren Karbonaten löst es sich leicht unter Bildung der entsprechenden Salze. Dagegen hat *Annaheim* kein Bariumsalz von bestimmter Zusammensetzung erhalten können, obwohl das Oxysulfobenzid, sowohl in Bariumhydroxyd als auch in Bariumcarbonataufschlemmung löslich ist. Ich habe versucht, ein Bariumsalz zu gewinnen und dabei gefunden, dass, wie beim Bariumsalz der Di-Phenyl-1,1'-sulfon-4,4'-dioxy-2,5,2',5'-tetrasulfosäure, sich immer wieder Bariumhydroxyd abspaltet, das mit dem Kohlendioxyd der Luft Bariumcarbonat bildet. Ich habe nun das

[1]) Ann. der Chem. *172*. 36 (1874).

Oxysulfobenzid noch auf seine Kuppelungsfähigkeit mit Diazokörpern geprüft und dabei genau die gleichen Beobachtungen gemacht, wie bei der Di-Phenyl-1,1'-sulfon-4,4'-dioxy-2,5,2',5'-tetrasulfosäure. Mit Diazobenzolsulfosäure ist die Reaktion nur schwach, dagegen bekam ich mit diazotiertem p-Nitranilin einen Azokörper, der bis jetzt noch nicht bekannt war, und den ich isoliert und analysiert habe. Er wurde folgendermassen dargestellt; 10 gr Oxysulfobenzid werden in überschüssiger Natronlauge gelöst und dazu die Lösung der berechneten Menge diazotierten p-Nitranilins gegeben. Es tritt dunkelrote Färbung ein, und beim Ansäuren fällt der Azokörper als gelbbraune amorphe Masse, die in der Lösung schwimmt, aus. Durch Umkristallisieren aus Eisessig konnte ich das Produkt in kleinen, dunkeln rotbraunen Kristallen gewinnen. Bei einem Versuche, den Schmelzpunkt derselben zu bestimmen, zeigte es sich, dass die Kristalle langsam zusammensintern, ohne glatt durchzuschmelzen. Der Azokörper ist in Alkalien leicht löslich und fällt beim Ansäuern wieder in der amorphen Form aus. Es wurden nun der Schwefel nach *Pringsheim* und der Stickstoff nach *Dumas* bestimmt. Die erhaltenen Zahlen zeigten, dass nur eine Diazogruppe eingetreten war und der Azokörper entspricht somit folgender Formel



Der Name muss lauten
3(-p-Nitrophenyl-azo-)4,4'-Di-Oxyphenyl-1,1'-sulfon.

Stickstoffbestimmung

0,1853 gr Substanz gaben bei 19° und 742 mm 17,2 cm^3 N

Berechnet für	Gefunden
$C_{18}H_{13}O_6SN_3$	
N = 10,52 %	N = 10,36 %

Schwefelbestimmung

1. 0,1805 gr Substanz gaben 0,1040 gr $BaSO_4$
2. 0,1840 gr Substanz gaben 0,1061 gr $BaSO_4$

Berechnet für	Gefunden	
$C_{18}H_{13}O_6SN_3$	1.	2.
S = 8,02 %	S = 7,91 %	S = 7,92 %

2. Elektrolyse des Oxysulfobenzid.

Es wurde mit dem gleichen Apparate gearbeitet, wie bei der Elektrolyse der Benzol-p-disulfosäure und der Oxysulfobenzid-tetrasulfosäure.

Im Elektrolysiergefäss befand sich eine ammoniakalische Lösung von 1,26 gr Oxysulfobenzid. Die Stromstärke betrug 0,65 Ampère, die Stromdichte 0,065 Ampère pro cm^2. Sofort zu Beginn der Elektrolyse trat Dunkelfärbung ein. Es fand aber keine Kohlendioxydbildung und keine Schwefelsäurebildung statt. Nachdem 50 Farad pro Mol durchgeleitet waren, wurde unterbrochen. Durch Ansäuern des Elektrolyten konnte das nicht angegriffene Oxysulfobenzid ausgefällt werden, es ist leicht an seiner Eisenchloridreaktion zu erkennen, denn es gibt mit demselben eine hübsche Rotfärbung. Es zeigte sich, dass fast alles Oxysulfobenzid zurückgewonnen wurde. Beim Eindampfen des Filtrats blieb nur ein wenig einer schwarzen harzigen Masse zurück. Das Oxysulfobenzid ist also bei diesen Stromdichten ebenso wie die Di-Phenyl-1,1'-sulfon-4,4'-dioxy-2,5,2',5-tetrasulfosäure beständig. Bei Anwendung der vierfachen Stromdichte 0,25 Ampère pro cm^2 wurde es ebenfalls glatt zu Schwefelsäure und Kohlendioxyd oxydiert, aber mit sehr schlechter Stromausnützung.

Durch Elektrolysieren von 1,26 gr Oxysulfobenzid erhielt ich: 2,2716 gr CO_2 und 1,0150 gr $BaSO_4$; d. h. 86,02 % des gesamten Kohlenstoffs sind zu Kohlendioxyd und 87,33 % des gesamten Schwefels sind zu Schwefelsäure oxydiert worden. Es sind also rund 87 % Oxysulfobenzid zerstört worden. Der Rest, also 13 %, wurden als unverändertes Oxysulfobenzid gefunden, das infolge des Sauerwerdens des Elektrolyten ausgefallen war und sich so der Reaktion entzogen hatte.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Ist in einem Benzolkern bereits eine Sulfogruppe vorhanden, so ist der Kern soweit gegen Zerstörung geschützt, dass eine oxydierbare schwefelhaltige Gruppe durch elektrolytischen Sauerstoff zur Sulfogruppe oxydiert werden kann, ohne dass ein erheblicher Substanzverlust durch gänzlichen Abbau eintritt. So gelingt es, aus der Di-Phenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure die Benzol-p-disulfosäure darzustellen.

2. Der Verlauf der Oxydation wurde durch coulombmetrische und gasanalytische Messungen verfolgt.

3. Die Identifizierung der erhaltenen Benzol-p-disulfosäure geschah durch Darstellung des bei 139° schmelzenden Chlorids und des bei 288° schmelzenden Amids; zum Vergleich wurde das bisher unbekannte Amid der Di-Phenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure dargestellt.

4. Die Oxydation der Di-Phenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure zu Benzol-p-disulfosäure verläuft aber nicht glatt; einerseits werden noch Kohlendioxyd und Schwefelsäure, andererseits phenolartige Stoffe erhalten, die sich durch Farbreaktion mit Eisenchlorid verraten.

5. Die Benzol-p-disulfosäure selbst wurde darum ebenfalls der elektrolytischen Oxydation unterworfen; dabei entstanden vorübergehend Stoffe von Phenolcharakter mit starker Eisenchloridreaktion; schliesslich aber liess diese Reaktion gänzlich nach, und bei Stromdichten in der Höhe von 0,06 A/qcm trat keine weitere Oxydation ein. Dabei war etwa ein Drittel der angewandten Substanz zu Schwefelsäure und Kohlendioxyd oxydiert, der Rest aber in Form einer organischen Verbindung vorhanden.

6. Die widerstandsfähige Verbindung erwies sich als die Tetrasulfonsäure des sogenannten Oxysulfobenzids, die als Di-Phenyl-1,1'-sulfon-4,4'-dioxy-2,5,2',5'-tetrasulfosäure zu bezeichnen ist; ihre Bildung ist so aufzufassen, dass die Phenol-disulfosäure, das erste Oxy-

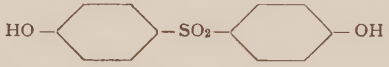
dationsprodukt der Benzol-p-disulfosäure, durch die gleichzeitig entstehende Schwefelsäure in p-Stellung zu den phenolischen Hydroxylgruppen sulfoniert wird.

7. Die Natur der Di-Phenyl-1,1'-sulfon-4,4'-dioxy-2,5,2',5'-tetrasulfosäure wird durch den Nachweis der Kuppelungsfähigkeit mit diazotiertem p-Nitranilin, durch den Nachweis einer sehr schwachen Ferrichloridfarbenreaktion und durch den Nachweis der Bildung labiler Salze mit dem Phenolhydroxyl erkannt.

8. Die elektrochemische Sulfonbildung durch die an der Anode auftretende konzentrierte Schwefelsäure ist ein neues Beispiel für Anhydriation an der Anode.

9. Die Di-Phenyl-1,1'-sulfon-4,4'-dioxy-2,5,2',5'-tetrasulfosäure ist bei höheren Stromdichten nicht mehr widerstandsfähig, sondern wird mit 0,25 A/qcm mit allerdings schlechter Stromausbeute zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure abgebaut.

10. Die Eigenschaften der Di-Phenyl-1,1'-sulfon-4,4'-dioxy-2.5,2',5'-tetrasulfosäure werden durch Vergleich mit dem »Oxysulfobenzid«

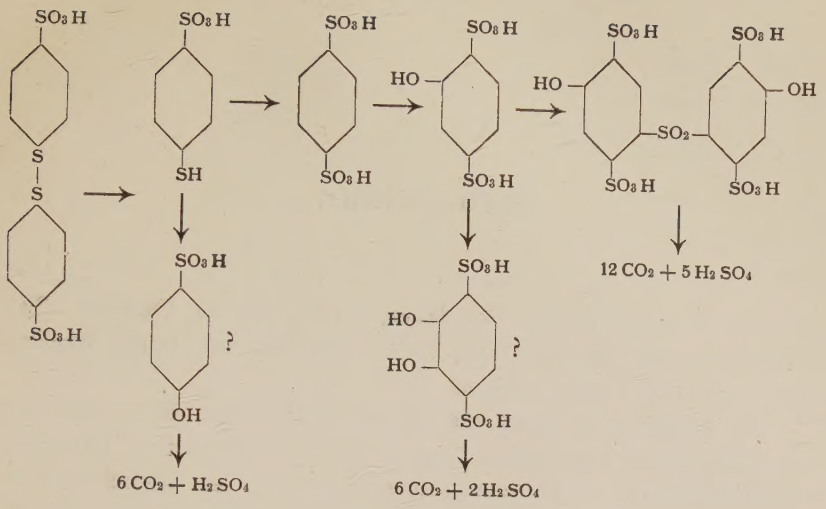


noch besser verständlich gemacht.

11. Der ganze Oxydationsverlauf von der Di-Phenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure an ist in folgendem Schema vereinigt; es ist daraus ersichtlich, dass die Endprodukte vermutlich auf drei verschiedenen Wegen entstehen.

12. Im Verlauf der Untersuchung sind folgende Körper neu dargestellt und analysiert worden:

a) Di-Phenyl-disulfid-4,4'- disulfosaures Barium.
b) Di-Phenyl-disulfid-4,4'-disulfosäureamid.
c) Benzol-p-disulfosaures Ammonium.
d) Di-Phenyl-1,1'-sulfon-4,4'-dioxy-2,5,2',5'-tetrasulfosaures Barium.
e) Di-Phenyl-1,1'-sulfon-4,4'-dioxy-2,5,2',5'-tetrasulfosaures Ammonium.
f) 3(p-Nitro-phenyl-azo)-4,4'-Di-Oxyphenyl-1,1',-sulfon.


SO3H
S
S
SO3H
SO3H
SH
SO3H
?
OH
6 CO2 + H2SO4
SO3H
SO3H
HO
SO3H
HO
SO3H
?
6 CO2 + 2 H2SO4
SO3H
HO
SO3H
SO2
SO3H
SO3H
OH
SO3H
12 CO2 + 5 H2SO4

Lebenslauf.

Ich, Robert Brändlin von Basel, wurde am 20. Oktober 1891 in Münchenstein als Sohn des Ulrich Brändlin und dessen Ehefrau Marie geborene Gysin geboren.

Ich besuchte in Basel die Primarschule, dann die untere und obere Realschule und bestand an letzterer im September 1910 das Maturitätsexamen. Vom Wintersemester 1910/11 an bin ich an der Universität Basel immatrikuliert. Seit Wintersemester 1915/16 arbeitete ich in der elektrochemischen Abteilung der Chemischen Anstalt bei Herrn Prof. Dr. Fichter, unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstand. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für seine bewährten Ratschläge und sein mir entgegengebrachtes Wohlwollen bestens zu danken.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren F. Fichter, R. Fueter, A. Hagenbach, F. Heman, H. Preiswerk, R. Rupe, C. Schmidt, H. Veillon und F. Zschokke.

Allen diesen Herren spreche ich meinen besten Dank aus.